

26.05.00

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/3399
EN

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 5月27日

REC'D 27 JUL 2000

WIPO

PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第148326号

出願人
Applicant(s):

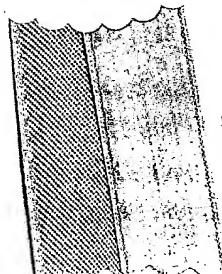
安彦 兼次
科学技術振興事業団

09/926600

PRIORITY
DOCUMENT

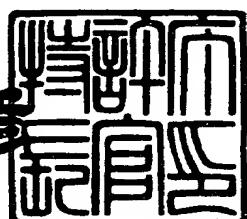
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3049074

【書類名】 特許願

【整理番号】 A062P35

【提出日】 平成11年 5月27日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C22C 27/06

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9号

【氏名】 安彦 兼次

【特許出願人】

【識別番号】 594208536

【氏名又は名称】 安彦 兼次

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特平11-148326

【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温における強度－延性バランスに優れるCr基合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr: 60 mass %以上、
C+N: 20 mass ppm 以下、
S: 20 mass ppm 以下、
O: 100 mass ppm 以下、かつ
酸化物としてのO: 50 mass ppm 以下

を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする高温における強度－延性バランスに優れるCr基合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温（1000°C以上、とりわけ1050°C以上の超高温域）で優れた強度－延性バランスを有するCr基合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近の産業・工業の分野における技術進歩、また環境問題に対する関心の高まりなどから、高温、特に1000°C以上の高温域において、高強度でしかも高延性を具えた金属材料の出現が強く要請されるようになってきた。

ところで、従来から用いられてきた高温材料は、主としてNi基、Cr基、Co基の合金であった。例えば、特開昭55-154542号公報には、Cr: 20～35wt%、Si: 1～8wt%、C: 1.7～3.5 wt%を含み、M₇C₃型の炭化物を形成させたNi基合金が、また特開昭55-154542号公報には、Ni: 20～47wt%、Co: 6～35wt%、Cr: 18～36wt%、C: 0.6～2.5 wt%、Si: 0.5～2.5 wt%を含むNi-Co-Cr系合金がそれぞれ提案されている。しかしながら、これらの合金はいずれも実用的には500°C程度の温度までしか使用できなかった。また、これらNiやCoを多量に含む合金は材料の価格自体が非常に高価になり、さらに熱膨張係数が大きいといった多くの問題も抱えていた。

【0003】

Ni基やCo基の合金より安価で、熱膨張係数の小さい高温材料としては、Cr系の合金が有望である。例えば、特開平11-80902号公報には、C: 0.5 ~ 1.5 wt%、Si: 1.0 ~ 4.0 wt%、Mn: 0.5 ~ 2.0 wt%、Cr: 35 ~ 60 wt%を含有する、高温でのエロージョン・コロージョン性を高めた高Cr合金が提案されている。しかし、この高Cr合金も、高温域とくに1000°C以上では、十分な強度を得ることは難しい。このようなCr系合金の強度をさらに高めるには、Cr量の一層の増加が必要である。ところが、従来の技術でCr量を60mass%以上にすると、延性がほとんどなくなってしまうために、溶製後の加工が不可能になるという問題があった。このため、60mass%以上のCr基合金は実用化されるまでには至っていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、超高温環境での使用に耐えうる材料への要請が益々高まりつつある状況にもかかわらず、高温で十分な強度を有し、加工性（延性）を具えた実用的な材料がこれまでには存在しなかった。

そこで、本発明の目的は、従来技術が抱えている上記問題を解消することにあり、1000°C以上の高温、とりわけ1050°C以上の高温において、従来合金では達成しえなかつた優れた強度-延性バランスを具えたCr基合金を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、経済性や熱膨張係数の上から有利なCr基合金を対象にして、上記課題の解決に向けて鋭意研究した。その結果、60mass%以上のCrを含有するCr基合金であっても、合金中のC+N、S、Oの含有量および酸化物量を限界量以下に制御すれば、延性を付与することができ、高温強度と延性とを両立させうることを見いだし、本発明を完成するにいたった。

【0006】

このようにして完成した本発明は、

Cr: 60 mass %以上、

C+N : 20 mass ppm 以下、

S : 20 mass ppm 以下、

O : 100 mass ppm 以下、かつ

酸化物としてのO : 50 mass ppm 以下

を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする高温における強度-延性バランスに優れるCr基合金である。

【0007】

【発明の実施の形態】

まず、本発明を想到する契機となった実験について説明する。

原料の純度および溶解条件を変化させることにより、65mass%Crを含有するCr基合金を種々溶製し、熱間鍛造により25mmの棒状試片とした。ここで、加工性が劣り棒状への加工が困難な合金については、熱間鍛造→手入れ→再加熱→熱間鍛造を繰り返して加工した。これら棒状試片を1250°Cに加熱後水冷し、直径6.5 mm、長さ120 mmの丸棒試験片を切り出した。この丸棒試験片を用いて、直接通電方式の高温引張り試験機（グリーブル試験機）により、1100°Cにおける強度（引張強さ）と延性（断面積の減少率）を測定した。

【0008】

図1に、高温での強度-延性バランス（断面積の減少率RAと引張強さTSとの積）におけるC+N量の影響を示す。図1から、高温域における強度-延性バランスの良好域であるといえる $RA \times TS \geq 10000$ (% · MPa) とするためには、単にC+N量を低減するだけでなく、S量およびO量をも制御することが必要であることがわかった。本発明はかかる知見をベースにして完成したものである。

【0009】

次に、本発明の成分を上記範囲に限定した理由について説明する。

・Cr : 60mass%以上

Crは、高温域における強度を確保するために必要な元素であり、その量が60mass%未満では、1000°C以上での強度確保が困難となるので、60mass%以上含有させることが必要である。なお、十分な特性を発揮させるには65mass%以上含有さ

せることが好ましい。また、Cr量の上限はとくに定める必要がないが、溶製上の理由から99.99 mass%が限界である。

【0010】

- ・ C + N : 20 mass ppm 以下

CおよびNは、1000°C以下でCr炭・窒化物を形成して、Cr基合金の脆化および耐食性の低下を招く。また、このCおよびNは、1000°C以上の高温域では固溶状態で存在し延性を低下させる。これらの特性低下を招かないためには、C + Nとして20mass ppm以下とする必要がある。なお、延性の低下をより少なくするためにはC + Nを10mass ppm以下にすることが好ましい。また、下限値は特に規定しないが、工業的には、溶製時間を考慮して、0.1mass ppmまでとするのが望ましい。

【0011】

- ・ S : 20 mass ppm 以下

Sは、Cr基合金中にわずかに含まれる、Ti、Cu、Mnなどの微量元素と硫化物を形成して存在するか、固溶状態で粒界に偏析して存在し、いずれの場合とも延性の低下を招く。このような延性の低下は、S量が20 mass ppmを超えると著しくなるので、その上限を20 mass ppmとする。なお、延性低下をより少なくするためには、S量を10 mass ppm以下に抑制するのが望ましい。また、Sの下限量については特に定めないが、溶製コストを考えると0.1 mass ppmまでとするのが望ましい。

【0012】

- ・ O (全O) : 100 mass ppm以下、かつ酸化物としてのO : 50 mass ppm 以下

Oは、Cr基合金中にわずかに含まれる、Al、Siなどの微量元素と酸化物を形成し、延性の低下を招く。このような悪影響を避けるには、O量(全O量)を100 mass ppm以下、かつ酸化物として存在するO量を50 mass ppm以下に制限する必要がある。なお、より高い延性を維持するためには、O量を50 mass ppm以下、かつ酸化物としてのO量を30 mass ppm以下とするのが好ましい。O量および酸化物としてのO量の下限は定めないが、溶製コストを考えて、それぞれ5 mass ppm、3 mass ppmとするのが好ましい。

【0013】

以上述べた成分元素以外は、Feおよび不可避的不純物とする。なお、残余の元素をFeとしたのは、Cr-Fe合金が延性とコストの点からもっとも有利であるからである。

本発明合金は、1000°C以上の高温域において優れた強度と延性を有しているが、かかる合金は、とくに高純度の原料を用いることと、溶解条件について留意する以外は常法にしたがって製造することができる。これらのうち、例えば、原料は99.9mass%以上のクロムを使用すること、溶解条件はルツボからの不純物の混入が少ないスカル溶解法を用い真空度を 10^{-5} Torr 以上とすることなどが望ましい。

【0014】

【実施例】

表1に示す成分からなる各種Cr基合金を溶製した。溶製には高純度クロム（純度99.95 mass%）、超高純度電解鉄（純度99.998mass%）を使用し、水冷銅るつぼを用いスカル溶解法を採用した。このインゴットを950~1200°Cで熱間鍛造（加工性が劣る合金については、もっとも延性のある温度域で、熱間鍛造→手入れ→再加熱→熱間鍛造を繰り返して鍛造）して25mmの棒状試片とした。

これら棒状試片を1250°Cに加熱後水冷してから、直径6.5 mm、長さ120 mmの丸棒試験片を切り出した。この試験片を用いて、直接通電方式の高温引張り試験機（グリーブル試験機）により高温での延性（断面積の減少率）を測定した。比較のために、同様の試験を商用の耐熱材料である54Ni-18Cr-3Mo合金（インコネル718）についても実施した。

【0015】

【表1】

合 金	Cr /mass %	C + N /mass ppm	S /mass ppm	O /mass ppm	O as Oxide /mass ppm	摘要
A	50	0.9	0.6	9	4	比較例
B	50	31	18	17	9	比較例
C	65	1.2	0.9	5	3	発明例
D	65	7.5	8.1	20	13	発明例
E	65	8.2	7.7	80	40	発明例
F	65	25	9.3	80	30	比較例
G	65	9.1	32.2	60	25	比較例
H	65	8.2	7.6	110	70	比較例
I	70	9.1	9.5	31	26	発明例
J	80	2.6	3.8	31	22	発明例
K	90	5.4	6.2	32	22	発明例
L	≥ 99.9	9.8	7.5	44	29	発明例
M	54Ni-18Cr-3.0Mo-18.5Fe	—	—	—	—	従来例

【0016】

得られた高温引張り試験の測定結果を表2に示す。Cr量が60mass%未満の合金AおよびBは高温での強度が低下している。また、従来から耐熱材料として用いられている54Ni-18Cr-3Mo合金は、1000°Cを超えると急激に延性が低下し、1200°CでのRAは0%となる。

これに対して、発明合金は1000°C以上の高温でいずれも強度-延性バランスを表すRA×TS \geq 10000 (%·MPa)を示し、きわめて優れた強度-延性バランスを有していることが分かる。

【0017】

【表2】

合 金	RA (%)										TS (MPa)										概 要	
	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1200°C	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1200°C	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1200°C	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1200°C		
A	82	78	81	89	92	195	160	121	100	75	15990	12480	9801	8500	6900	5500	4200	3000	2000	1000	500	比熱物 耗材類
B	47	62	65	68	72	235	150	120	90	70	11045	9300	7800	6120	5040	4040	3200	2400	1600	1000	500	比熱物 耗材類
C	79	87	93	98	100	339	243	210	176	131	26781	21141	19379	17248	13100	11200	9300	7400	5500	3500	1500	耗材類
D	72	85	89	93	95	325	241	205	168	124	23400	20485	18201	15624	11780	10700	9100	7800	6500	5000	4000	耗材類
E	65	80	84	87	91	291	223	197	160	115	19915	18640	16408	132920	10465	9165	8165	7165	6165	5165	4165	耗材類
F	58	61	62	79	280	210	151	148	112	10240	12810	8211	9178	8848	7128	6128	5128	4128	3128	2128	耗材類	
G	45	53	54	59	67	276	228	156	152	107	12420	12084	8424	8968	9656	7169	6169	5169	4169	3169	2169	耗材類
H	54	62	68	72	77	223	150	142	93	1454	13826	9450	116461	12544	112544	1012544	912544	812544	712544	612544	512544	耗材類
I	72	84	69	93	98	335	242	210	177	128	24120	20328	18541	16660	14060	13832	12832	11832	10832	9832	8832	耗材類
J	66	82	86	90	96	332	240	210	180	142	21912	19680	18060	16200	15198	14016	13016	12016	11016	10016	耗材類	
K	68	80	85	89	96	331	236	209	182	146	22268	18880	17661	16198	14016	13016	12016	11016	10016	9016	耗材類	
L	69	80	84	87	95	331	238	212	185	150	22369	19040	17660	16035	14260	13260	12260	11260	10260	9260	耗材類	
M	84	86	88	21	8	0	462	315	264	212	49	38888	27090	5534	1696	0	0	0	0	0	0	耗材類

【0018】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、1000°C以上、とりわけ1050°C以上の高温域における強度-延性バランスに優れたCr基合金を提供することが可能になる。従って、本発明は、高温材料が必要とされる各種の産業分野で貢献するとともに地球環境の改善にも寄与するところ大である。

【図面の簡単な説明】

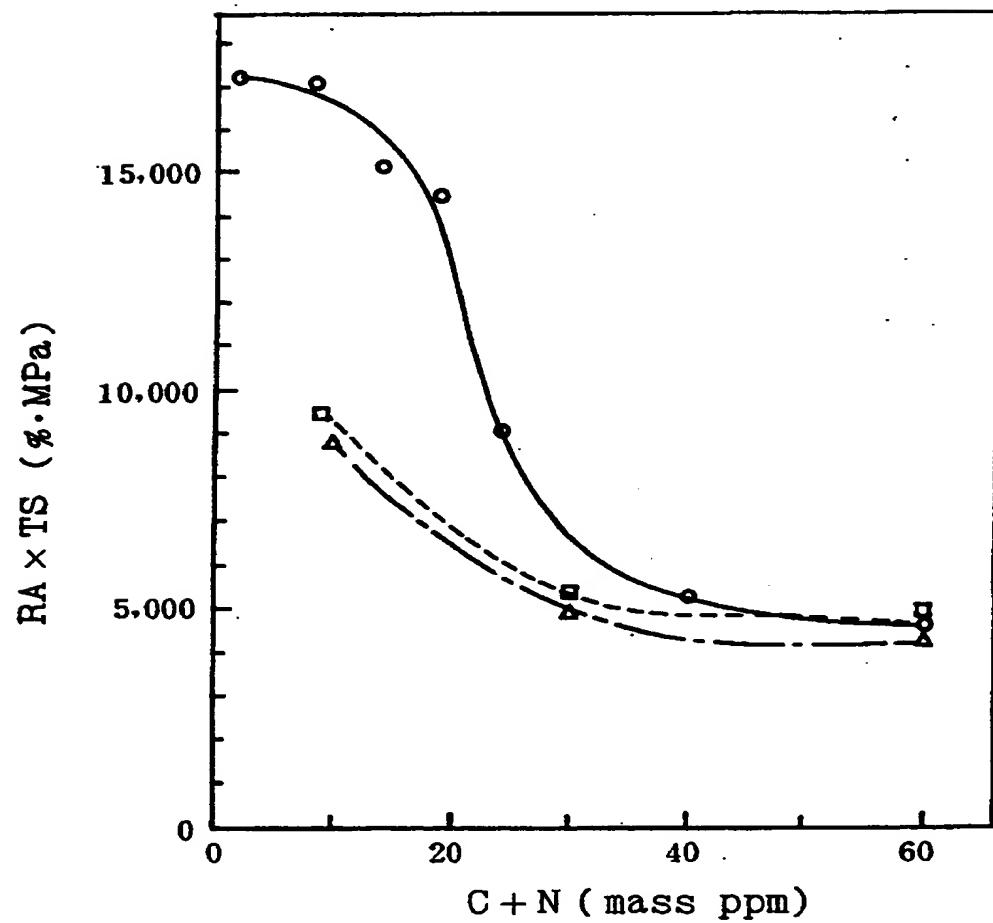
【図1】

1100°Cにおける強度-延性バランスとC+N量との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

	Cr mass %	S mass ppm	O mass ppm	O as Oxide mass ppm
○	85	1.0~5.0	10~20	12~18
△	65	35~40	35~45	30~40
□	65	5~10	120~150	80~100



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1000°C以上 の高温、とくに1050°C以上の高温において、従来合金では達成しえなかった優れた強度-延性バランスを具えたCr基合金を提供する。

【解決手段】 Cr : 60 mass %以上、

C + N : 20 mass ppm 以下、

S : 20 mass ppm 以下、

O : 100 mass ppm 以下、かつ

酸化物としてのO : 50 mass ppm 以下

を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物とする。

【選択図】 図 1

出願人履歴情報

識別番号 [594208536]

1. 変更年月日 1994年12月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9号

氏 名 安彦 兼次

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

